

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-123172

(43)Date of publication of application : 17.10.1977

(51)Int.Cl. H01L 21/302

(21)Application number : 51-039690 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO
LTD

(22)Date of filing : 08.04.1976 (72)Inventor : SATO MASAMICHI
FUJII ITSUO

(54) SPIN COATING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To remove the coating solution going to the rear or lateral end face of a substrate and obtain the coating film of a uniform thickness by supplying liquid or vapor compatible to the coating liquid while the substrate deposited with the coating solution on its surface is being rotated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑫特許公報(B2) 昭58-19350

⑪ Int.Cl.³
B 05 D 3/12
B 05 C 11/08
B 05 D 1/00
G 03 C 1/74
H 01 L 21/30

識別記号

庁内整理番号

7048-4F
6766-4F
6816-4F
8205-2H
7131-5F

⑭公告 昭和58年(1983)4月18日

発明の数 2

(全5頁)

1

2

⑮スピニング方法

⑯特 願 昭51-39690

⑰出 願 昭51(1976)4月8日

⑱公 開 昭52-123172

⑲昭52(1977)10月17日

⑳発 明 者 佐藤正倫

朝霞市大字溝沼105番地富士写真
フィルム株式会社内

㉑発 明 者 藤井逸夫

朝霞市大字溝沼105番地富士写真
フィルム株式会社内

㉒出 願 人 富士写真フィルム株式会社

南足柄市中沼210番地

㉓代 理 人 弁理士 深沢敏男

外1名

㉔特許請求の範囲

1 基板の表面に塗布液をスピニングする方法において、表面に塗布液が供給された基板が回転している間にその裏面に該塗布液と相溶する液体あるいはその蒸気を供給して、基板の裏面あるいは側端面にまわり込んだ塗布液を除去することを特徴とするスピニング方法。

2 基板の表面に塗布液をスピニングする方法において、表面に塗布液が供給された基板が回転している間にその裏面に該塗布液と相溶する液体あるいはその蒸気を供給して、基板の裏面あるいは側端面にまわり込んだ塗布液を除去すると共に、塗布液と相溶する液体を基板表面の周辺部にも供給して該部分の塗膜を減少あるいは除去することを特徴とするスピニング方法。

発明の詳細な説明

本発明はスピニング方法に関するものであり、特に基板の裏側及び側端面に塗布液が付着して塗膜が形成しないように工夫したスピニング方法に関するものである。

半導体装置等の製造の分野においては、基板の

上にスピニング法によつて有機溶媒を塗布溶媒とするフォトリソistを塗布することが広く行なわれている。例えばスピナーのターンテーブルの上に塗布されるべき基板(例えば金属薄5 膜を有するガラス板、シリコンウエーハー等)を載せ、その上にフォトリソist塗布液を滴下し、次いでターンテーブルを高速で回転(普通は2,000~6,000rpm)させることにより基板上にフォトリソistの均一な厚さの塗膜を得る方10 法である。

ところがゼラチンハロゲン化銀乳剤をスピニング法によつて基板(例えばガラス板、金属薄膜を有するガラス板)の上に塗布しようとする20 と次の如き問題が生ずる。即ち、ゼラチンハロゲン化銀乳剤塗布液の固形分はフォトリソist塗布液のそれよりも非常に小さいので、乾燥後のハロゲン化銀乳剤層の厚さは塗布直後の厚さより非常に小さく1/50程度に低下するのが普通である。従つてフォトリソistの塗布と同様に高速でスピニングすると、乾燥後のハロゲン化銀乳剤層の厚さが極端に小さく(数分の1μm程度)な30 つてしまう。また高速でスピニングすると乳剤が遠心力で周囲に拡がるときに微細な泡をまき込むために多数のコメツトが発生する。

更に、ゼラチンハロゲン化銀乳剤は温度が室温程度に低下するとセツトするものであるから回転40 数が大きいと回転の途中で塗布液がセツトしてしまふことが多い。一方セツトした塗膜の周辺部には大きな遠心力が働いているので周辺部の塗膜が飛ばされてしまうことがある。均一に飛ばされて50 基板表面が均一な幅で露出すればよいのであるが、飛ばされる場所及び領域の大きさは不均一なのである。しかるにこれらの欠点を無くするために乳剤中の固形分を多くすると、一層セツトしやすくなるので好ましくない。従つてハロゲン化銀乳剤をスピニング法によつて基板上に塗布するときには前記フォトリソistの塗布よりも遙

3

かに低速回転(100~1,000 rpm)にて行なわれなければならない。更に前記の如くフォトレジストを基板上に塗布する場合にも例えば塗布液の粘度が小さいときや塗布液の固形分が少ないとき、あるいは例えばプリント配線用銅積層板にフォトレジストを塗布する場合のように5~20 μ m程度の厚い塗膜を必要とするときには低速回転のスピニングを行なわなければならない。

ところが、このように基板を低速で回転させて(特に100~500 rpmの低速回転で)スピニングすると、塗布液が基板の側端面に伝わってしまい、更に基板の裏面にもまわり込んでしまう。特にこの現象は基板が正方形あるいは長方形であるようにコーナー部分を有する時には、該コーナー部分の側端面あるいは裏面に顕著に生じる。このように塗布液が基板の側端面あるいは裏面に付着すると乾燥後にかかる塗膜が削られて微細なかけらが発生し、これが基板表面の塗膜に付着してピンホールなどの欠陥の原因となる。これは半導体装置の製造の如き微細な画像を得る必要のある技術においては非常に大きな問題となる。

更にスピニングの回転数が小さいと、支持体の周辺部に塗膜に働らく遠心力が小さいので基板の周辺部及び側端に塗液が溜り、従つてこの部分の塗膜の厚さが大きくなってしまう。これはスピニング法によつてフォトレジストを塗布する際にも生じるがゼラチンハロゲン化銀乳剤塗布液は基板(例えばガラス基板、表面に金属薄膜を有するガラス基板)への濡れが有機溶媒より悪いのでフォトレジストに比べてこの効果は特に大きい。この欠点を除去するために乳剤中に界面活性剤を添加して濡れを改良することが考えられるが、これでも尚不十分である。また界面活性剤を多量に添加すると基板との密着が悪くなったり写真特性が悪くなるので多量に加えることはできない。このように周辺部の膜厚が大きくなる理由は乳剤と基板との濡れが悪いことと、乳剤が回転中に温度が低下して非常に高粘度になつたためと考えられる。

基板の周辺部の膜厚が大きいと塗膜に例えばフォトリソグラフィを重ねて密着露光する場合には、フォトリソグラフィと塗膜との間に不均一なギャップが発生するので好ましくない。又、この塗膜にプロジェクションプリンティングを行なう場合でも正確な

4

焦点が得られなくなるので好ましくない。

従つて本発明の目的は塗布液が基板の側端面及び裏面に付着しないようにしたスピニング方法を提供せんとすることにある。更に本発明の他の目的は上記目的と共に基板の周辺部に塗膜の盛り上がりや少なさを少なくより望ましくは該部分の塗膜を除去するスピニング方法を提供せんとすることにある。

即ち本発明は、基板の表面に塗布液をスピニングする方法において、表面に塗布液が供給された基板が回転している間にその裏面に該塗布液と相溶する液体あるいはその蒸気を供給して、基板の裏面あるいは側端面にまわり込んだ塗布液を除去することを特徴とするスピニング方法である。

以下、図面を参照して本発明を詳細に説明する。

第1図は一般的なスピニング方法の態様を示す側断面図である。図中10は乳剤を塗布すべき基板12を保持して回転軸11を軸として回転されるターンテーブルである。基板12を保持する手段としてはターンテーブル10の基板保持面に設けられた通孔から基板12を吸着して保持するものが一般的であるが、他に適当な手段を用いることができる。このようにしてターンテーブル10上に保持された基板12表面に塗布液が供給され、しかる後ターンテーブル10が回転されて所望の厚さの塗膜が基板12表面に形成されるのである。13は基板12の表面に形成された塗膜を示し、14は基板12の側端面にまわり込んだ塗布液15は基板12の裏面にまわり込んだ塗布液、16は基板12の周辺部に形成された厚い塗膜部分を各々示す。

第2図は第1図の方法によつてスピニングされた基板12の裏面を示す正面図である。塗布液は基板12が例えば正方形のようにコーナー部分を有する場合には特に該コーナー部分で裏まわり15が顕著となる。これは基板12を低速(100~500 rpm)で回転させてスピニングを行なうと、遠心力によつて飛散しきれなかつた塗布液が特に基板のコーナー部分に溜まり、これが側端面を伝つて裏面にまわり込むことによつて生じたものと推定される。

第1図において、塗膜13の厚い塗膜部分16の厚さは中心部の厚さの2~10倍程度またこの

5

幅は2~6mm程度になるのが普通であり、基板12の周辺に現われ特にコーナー部分に顕著に現われる。これは乳剤と基板との濡れが悪いことと、乳剤が基板の回転中に温度が低下することによつて非常に高粘度となつたために周辺部で盛り上がったためと考えられる。

第3図はこれらの欠点を除去するために工夫された本発明のスピンコーティング方法を示すものである。図中30は基板に塗布された塗布液と相溶する液体31を回転する基板12の裏面に供給するためのノズルである。このノズル30は先端が回転する基板12の外周方向に向くように曲げられ、基板裏面に前記液体を噴出する。しかしながらノズル30から噴出されて回転する基板12に接触した液体31は遠心力によつて外方に飛散する力を受けるので、ノズル30の先端は必ずしも外方に向うように曲げられている必要はない。基板12の裏面に達した液体31は基板12の裏面に付着している塗布液及び側端面に付着している塗布液と共に遠心力により液滴32となつて飛散し、除去される。

第4図は本発明の方法を更に詳しく説明するためのものであり、41は基板12の表面、42は同裏面、43は同側端面である。40は側端面43の外側に形成された液だまりである。ノズル30から供給された液体31は基板の裏面42に達し、遠心力及びノズルから出る時の速度成分によりこの部分に付着している塗布液を伴つて外方に向つて流れ、更に、液体の表面張力により側端面43の表面にもまわり込み、ここに付着している塗布液と相溶して塗布液を薄める。このようにして側端面43の外側に液だまり40が形成されるが、遠心力のために液だまり40から液滴32が次々に形成され外方に飛散していく。かくして、ある時間経過すると基板12の全周にわたつてこの現象が起こり、液だまり40中の塗布液固形分は殆んどなくなる。この状態でノズルからの液体供給を停止し、更に基板の回転(好ましくは更に大きな回転数で)を続ければ、基板の裏側及び側端面に塗布液の付着がない塗膜13が得られる。

ここで特筆すべきことは、ノズル30から溶剤31を供給することによつて単に基板12の裏面及び側端面に付着した塗布液が除去されるのみで

6

はなく、塗布面の状態も良好にすることが可能となることである。

即ち、基板12の周辺部に形成される厚い塗膜部分16は塗布液と基板との濡れが悪いこと及び塗布液が高粘度化することによつて回転する基板の遠心力によつて飛散されなくなることによつて発生したものと考えられるが、基板12の側端面43の外方に形成された液だまり40の液体により上記濡れが改良されかつ高粘度が軽減されることにより、塗膜の盛り上がりも軽減されることが判明した。

更に次の方法によるとこの効果は一層良好となる。以下これを第5図に基いて説明する。図中33は基板12表面に形成された塗膜を示し、50は基板の周辺部を示す。即ち、この方法はノズル30からの液体の供給速度を大きくするかあるいは/及び基板の回転速度を小さくすることにより、供給された液体を基板12の周辺部50にもまわり込ませ、該部分50の塗膜を溶解するかあるいは塗布液を薄める。かかる手段によつて該部分50の塗膜を除去するか厚さを減少させるのである。

このような条件が得られるのはノズル30からの液体31の供給速度と基板12の回転数との間にある関係が満されたときのみであるが、この関係を数量的に規定することは難しい。その理由は上記の条件は液体の種類、塗布液の種類(粘度及び濡れ易さ等の相違)、基板の濡れ易さ、基板の側端の形状、基板の厚さ等によつて違ふので、その都度最適条件を選ぶ必要がある。しかし、これは極めて簡単であり、基板の回転数あるいは/及び液の供給速度を調節することにより容易に決められる。

このようにして基板12の表面にまわり込んだ液体は主に基板12の周囲に形成された厚い塗膜部分を溶解するかあるいはその部分の塗布液を薄める。しかる後、基板12の回転数を増すか、あるいは/及びノズル30からの液供給を停止すれば基板12の周辺部に形成された厚い塗膜部分が除去されるかあるいはその厚さが十分に減少されるのである。

基板の周囲の厚い塗膜を除去するための他の方法として、基板の裏面に液体を供給するノズルに加えて、基板表面の周辺部に液体を供給するノズ

7

ルを設けて該部分に液体を供給し、該部分の塗布液を除去する方法がある。

第6図はかかる方法の好ましい実施例を示すものである。即ち、基板12の裏面にノズル30によつて液体を供給して基板12の裏面及び側端面にまわり込んだ塗布液を除去すると共に、表面の塗膜の周辺部を一定の幅に除去するためのものつまり残る塗膜が正方形になるようにするためのものである。

第6図aは正方形の基板12の上または上方に10中空のピラミッド状のカバー60を配置した様子を示す。ピラミッドの中心と支持体の中心とが略一致するように置かれている。また、ピラミッドと支持体は一体となつて回転するように配置される。

第6図bはピラミッドの上方に配置された液溜70から液体を流下71し、周辺部の盛上つた部分の塗膜を溶解除去している様子を示す。この方法により、第6図cに示すように、周辺部の支持体表面が均一な幅に露出した部分73と正方形の20塗膜72とが得られる。

この方法によれば、例えば基板12が正方形である場合にこれに対応するように正方形の塗膜を得ることができるが、塗膜の形状は必ずしも基板の形状に対応させる必要はなく、従つて基板1225が正方形である場合にも塗膜を円形に形成しても良い。かかる際には基板12の裏面に液体を供給するノズルと同様のノズルを配し、基板表面の周辺部に液体を供給することによつて行ない得る。

本発明に用いられる液体としては、基板上にフ30オトレジスト塗布する場合には例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトンなどの如きケトン類、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸-n-アミル、蟻酸メチル、プロピオン酸エチル、フタル酸ジメチル、安息香酸エチルなどの如きエステル類、例えばトルエン、キシレン、ベンゼン、エチルベンゼンなどの如き芳香族炭化水素、例えば四塩化炭素、トリクロルエチレン、クロロホルム、1,1,1-トリクロルエタン、モノク40ロルベンゼン、クロルナフタリンなどの如きハロゲン化炭化水素、例えばテトラヒドロブタン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチル

8

エーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどの如きエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイドなどのフオトレジストの溶媒として一般的なものも全て用いることができる。又、かかる溶媒以外にも塗布液を溶解しあるいは塗布液と混和しうるものであれば全て用いることができる。

更に、基板上にハロゲン化銀乳剤を塗布する場合に用いられる液体は代表的には30~60℃の温湯である。更にメタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコール及びアセトンなどを用いることもできる。またこれらの液体中には基板との濡れを良くするために界面活性剤が添加されても良い。

15 更にはこれらの溶媒の蒸気も用いることができる。ここで液体と蒸気の効果と比較すると、液体の方が容易にかつ完全に基板の裏面及び側端面にまわり込んだ塗布液を除去でき、かつ基板の周辺に形成された厚い塗膜部分の厚みが減少させあるいは除去できるので一層好ましい。

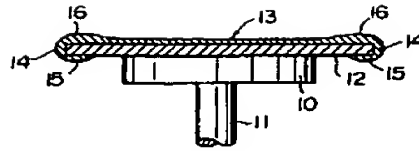
基板への液体あるいは蒸気の供給は塗布液が基板表面に供給された後の基板の回転中であればどの時期でも良い。すなわち、回転により塗膜及び回り込んだ塗布液が乾燥してからでも乾燥前でも良い。しかし、乾燥前に行なう方が液体あるいは蒸気の供給によつて基板裏面及び側端面にまわり込んだ塗布液が容易に除去されるし、かつ基板周辺部の塗膜を有効に改良することができるので乾燥前の方が好ましい。特に塗布液がハロゲン化銀乳剤である場合には乳剤がセットした状態の時に供給することが望ましい。

図面の簡単な説明

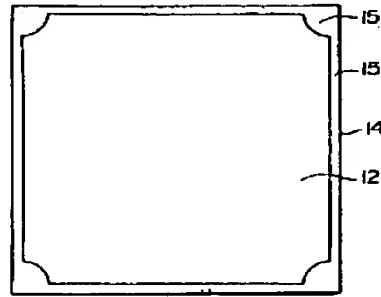
第1図は従来のスピニング法の態様を示す側断面図、第2図は従来のスピニング法によつて正方形基板に塗布したときの基板の裏面を示す平面図、第3図は本発明塗布方法の態様を示す側断面図、第4図は第3図の部分拡大図、第5図は本発明の他の態様を示す部分拡大図、第6図a, bは本発明の更に他の態様を示す斜視図及び側断面図、第6図cはそれによつて正方形基板に塗布したものを示す平面図である。

10: ターンテーブル、12: 基板、13, 33, 72: 塗膜、30: ノズル、31: 液体。

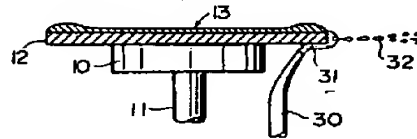
第1図



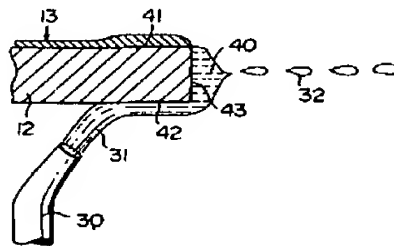
第2図



第3図



第4図



第6図

第5図

